



JAPANESE PATENT OFFICE

(19)

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2001031769 A  
(43) Date of publication of application: 06.02.2001

(51) Int. Cl. C08J 3/07  
C08F 2/22  
// C08L101:00

(21) Application number: 11206752  
(22) Date of filing: 21.07.1999

(71) Applicant: KAO CORP  
(72) Inventor: FUNADA KOICHI  
SHIMADA TOSHIYA  
KUBO HIDEAKI  
OTANI YASUHISA

### (54) PRODUCTION OF EMULSION

#### (57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To efficiently produce an O/W emulsion having a specified average particle size or smaller by a simple process with a simple apparatus by constituting a circulation system of an emulsifying vessel and a high-pressure homogenizer, and by charging an oil phase and a water phase at a specified wt. ratio into the emulsifying vessel and then mixing them under circulation while the oil phase is being added to the emulsifying vessel.

**SOLUTION:** An oil phase and a water phase in a wt. ratio of oil phase/water phase of (0/100)-(40/60) are charged into an emulsifying vessel to produce an O/W

emulsion having an average particle size of 1  $\mu$ m or smaller. The oil phase and the water phase are separately charged into the emulsifying vessel without using a pre-emulsifying apparatus. Premixing after the oil phase and the water phase are charged is preferable, since the emulsifying time can be decreased in the mixing under circulation. It is sufficient if the premixing is done under unvigorous stirring by using an anchor blade or the like. Preferably, the addition of the oil phase is completed at an O/W ratio of at most (60/40). The addition in the case when the mixing under circulation is done while the oil phase is being added may be carried out by any method other than the addition at one time, though the rate of addition is preferably not higher than the rate of liquid transportation by the high-pressure homogenizer.

BEST AVAILABLE COPY

COPYRIGHT: (C) 2001 JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-31769

(P2001-31769A)

(43) 公開日 平成13年2月6日(2001.2.6)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 8 J 3/07	C E R	C 0 8 J 3/07	C E R 4 F 0 7 0
C 0 8 F 2/22		C 0 8 F 2/22	4 J 0 1 1
// C 0 8 L 101:00			

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平11-206752

(22) 出願日 平成11年7月21日(1999.7.21)

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 船田 公一

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研  
究所内

(72) 発明者 島田 稔也

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研  
究所内

(74) 代理人 100095832

弁理士 細田 芳徳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エマルジョンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 O/W比0/100 ~ 60/40 で、特にO/W比の大きな系(O/W比40/60 ~ 60/40)でも、平均粒径1  $\mu$ m以下のO/Wエマルジョンを簡易な設備と簡易な工程で効率よく製造しうる安定な平均粒径1  $\mu$ m以下のO/Wエマルジョンの製造方法を提供すること

【解決手段】 乳化槽と高圧ホモジナイザーで循環系を形成し、乳化槽に油相と水相を、油相/水相比(重量比)0/100 ~ 40/60 で加え、次いで、乳化槽に油相を添加しながら循環混合する平均粒径1  $\mu$ m以下のO/Wエマルジョンの製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 乳化槽と高圧ホモジナイザーで循環系を形成し、乳化槽に油相と水相を、油相/水相比(重量比) 0/100 ~ 40/60 で加え、次いで、乳化槽に油相を添加しながら循環混合する平均粒径1  $\mu\text{m}$  以下のO/Wエマルジョンの製造方法。

【請求項2】 油相添加終了時の油相/水相比(重量比) が60/40 以下である請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 油相添加終了時の油相/水相比(重量比) が40/60 ~ 60/40である請求項1記載の製造方法。

【請求項4】 O/WエマルジョンがO/Wポリマーエマルジョンである請求項1記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、平均粒径1  $\mu\text{m}$  以下のO/Wエマルジョンの、簡易な設備と簡易な工程での製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 通常のO/Wエマルジョンより粒径の小さな、平均粒径1  $\mu\text{m}$  以下のO/Wエマルジョンは通常のO/Wエマルジョンより良好な性能を示す場合がある。例えば粘着剤では1  $\mu\text{m}$  以下だと耐水白化性が良好である。平均粒径1  $\mu\text{m}$  以下のO/Wエマルジョンを調製する方法として、分散剤を多量に使用し、分散剤の界面科学的な性質を利用する方法と機械的に大きな破碎エネルギーを加える方法がある。

【0003】 前者の方法には可溶化法、転相乳化法などがある。後者の方法では従来のケミカルスターラー、ホモミキサー等よりも破碎エネルギーの大きな乳化機として、高剪断型ホモミキサー、高圧ホモジナイザーを用いる。ここで、人体への安全性、経済性および製品性能からの制限により分散剤を多量には使用できない系、例えば、特開平7-330813号公報に示されるエマルジョン型粘着剤組成物のように分散剤の使用量に上限があるような系に対しては、少量の分散剤を使用し、後者の方法と併用する方法が適しているが、安定なエマルジョンを得るのは困難であり、一旦、O/Wエマルジョンが得られても、放置している内に、さらに転相してW/O エマルジョンになったり、解乳化等が起こることがある。また、油相/水相比(重量比)(以後O/W比という)の大きな系(O/W比40/60 ~ 60/40)でも解乳化が起こりやすい。

【0004】 平均粒径1  $\mu\text{m}$  以下のO/Wエマルジョンを安定に得るために、予めホモミキサー等に油相と水相を別々に供給して、1 ~ 10  $\mu\text{m}$  程度に予備乳化した後、高圧ホモジナイザーを通過させて乳化し、目的とするエマルジョンを得る方法がある(特開平6-206934号公報)が、予備乳化設備が必要であり、予備乳化時間だけ工程時間が長くなる。

【0005】 予備乳化設備を使用せず、乳化槽とパイプ

ラインミキサーで循環系を形成し、乳化槽に油相と水相を別々に、60/40 以下で一括添加し、次いで予備混合してから、循環混合して乳化させても、平均粒径1  $\mu\text{m}$  以下のO/Wエマルジョンを得ることはできない。パイプラインミキサーの代わりに高剪断型ホモミキサーを使用しても、平均粒径1  $\mu\text{m}$  以下のO/Wエマルジョンを得ることはできない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、O/W比0/100 ~ 60/40 で、特にO/W比の大きな系(O/W比40/60 ~ 60/40)でも、安定な平均粒径1  $\mu\text{m}$  以下のO/Wエマルジョンを簡易な設備と簡易な工程で効率よく製造しうる、平均粒径1  $\mu\text{m}$  以下のO/Wエマルジョンの製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は乳化槽と高圧ホモジナイザーで循環系を形成し、乳化槽に油相と水相を、O/W比0/100 ~ 40/60 で加え、次いで、乳化槽に油相を添加しながら循環混合する平均粒径1  $\mu\text{m}$  以下のO/Wエマルジョンの製造方法に関する。

【0008】

【発明の実施の形態】 乳化槽と高圧ホモジナイザーで循環系を形成し、油相と水相を予備乳化設備を使用せず、乳化槽に油相と水相を別々にO/W比0/100 ~ 60/40 で加える。油相と水相を加えてから、予備混合した方が循環混合での乳化時間が短縮できるため、好ましい。予備混合はアンカー翼等を用いて激しくない程度の攪拌で混合して行えばよい。

【0009】 乳化槽に油相と水相をO/W比0/100 で加える、つまり水相を加えるより、O/W比が0/100 を超え(0/100 は含まない)、40/60 以下で加えた方が油相の添加時間を短くできるので好ましい。

【0010】 安定な平均粒径1  $\mu\text{m}$  以下のO/Wエマルジョンを得るという本発明の優れた効果を発現させる観点から、油相の添加の終了はO/W比60/40 以下が好ましく、O/W比40/60 ~ 60/40 がより好ましい。

【0011】 油相を添加しながら循環混合する場合の添加は一括添加以外なら、滴下、連続添加、分割添加及び間欠添加のいずれでも良いが、その添加の速度は高圧ホモジナイザーの送液速度以下が好ましい。油相添加の終了は平均粒径1  $\mu\text{m}$  以下になった時点が好ましい。

【0012】 高圧ホモジナイザーとしては例えば「フレグランス ジャーナル (Fragrance Journal)」(1993年4号57頁)ならびに「フードケミカル」(1988年4号82頁)に記載されている、処理圧を得るための加圧機構と破碎効果を得るためのバルブ機構から構成され、試料に圧力を加え、試料がバルブとバルブシートの間隙を通り抜ける際に微粒化する装置及び特開平6-206934号公報に記載されている、予備乳化混合液を加圧下でチャンバー内の流路に導入し、該混合液を高圧下該流路内の平面部

に衝突させ、或いは高圧下、該流路内で該混合物同士を衝突させることにより乳化させる装置が挙げられる。前記の装置の代表的な装置として、高圧ホモジナイザー(Rannie製、Gaulin製、三丸機械(株)製等)、高圧ホモジナイザー(株)イズミフードマシナリ、後記の装置の代表的な装置として、マイクロフルイダイザー(Microfluidics製)、ナノマイザー(ナノマイザー(株))等が挙げられる。平均粒径1  $\mu\text{m}$  以下のエマルジョンを得る観点から、圧力は9.8 ~ 196MPaが好ましく、19.6 ~ 150MPaがより好ましい。

【0013】乳化槽には、油相と水相を、油相/水相比(重量比) 0/100 ~ 40/60 で加えた後、混合させるため、および次いで添加された油相成分と混合させるために攪拌機を備えることができる。乳化槽の液体を1時間以内で送る送液能力を持つ高圧ホモジナイザーを用いると、攪拌が無くても乳化できることがあり、攪拌機を動作させるエネルギーが不要となるか又は、攪拌機を備えない乳化槽を用いることができ、乳化槽が簡便になるのが好ましい。

【0014】O/Wエマルジョンの油相成分として、20°Cで水に対する溶解度が1%以下の有機化合物が好ましい。この様な有機化合物としては、シクロヘキサン、n-ヘキサン、ベンゼン、綿実油、菜種油、スクワラン、スクワレン、ワックス、親油性の重合性モノマー、親油性の重合性モノマーが重合した高分子化合物及び親油性の重合性モノマーが重合した高分子化合物の有機溶剤溶液等が挙げられる。親油性の重合性モノマーとしては、スチレン、ジビニルベンゼン、アクリル酸ブチル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル等の(メタ)アクリル酸エステル、シリコーンマクロモノマー等が挙げられる。油相成分としては、前記の油相成分の1種以上を用いることができる。高分子化合物の有機溶剤溶液を用いた場合は、得られたO/Wエマルジョンから有機溶剤を除去しても良い。

【0015】分散剤としては、ドデシル硫酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルのサルフェート塩等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、脂肪酸ショ糖エステル等のノニオン性界面活性剤、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド等のカチオン性界面活性剤、アルキルジメチルアミノ酢酸ベタイン、2-アルキル-N-カルボキシ-N-ヒドロキシイミダゾリニウムベタイン等の両性界面活性剤、ゼラチン、ヒドロキシアルキルセルロース、ポリビニルアルコール、アクリル系樹脂等の天然あるいは合成高分子等が挙げられる。これらの分散剤を1種類以上使用する。分散剤の使用量は最終組成の油相に対し、0.1 ~ 10重量%が好ましく、1 ~ 5重量%がさらに好ましい。使用量は製品必要特性に弊

害が起こらない量が好ましい。

【0016】また、油相として前記の親油性の重合性モノマーを用い、油溶性重合開始剤の存在下で乳化し生成したエマルジョンを重合させてポリマーエマルジョンを得ることもできる。油溶性重合開始剤としては、熱または還元性物質存在下でラジカル分解して単体の付加重合を開始させるもので、油溶性の過酸化化合物、アゾビス化合物等が一般的に用いられる。例えば、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド等の有機過酸化化合物、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物が挙げられる。これらの重合開始剤は1種以上を使用することができる。

【0017】ポリマーエマルジョンは、安定な平均粒径1  $\mu\text{m}$  以下のO/Wエマルジョンとして得るのが困難なことが多いが、本願の方法はそのポリマーエマルジョンの製造に好適に用いられる。ポリマーエマルジョンとしては、前記の、親油性の重合性モノマーを用い、油溶性重合開始剤の存在下で乳化し生成したエマルジョンを重合させたポリマーエマルジョン、親油性の重合性モノマーを重合した高分子化合物のポリマーエマルジョン、およびその高分子化合物の有機溶剤溶液のポリマーエマルジョンが挙げられる。

【0018】

【実施例】実施例、比較例は特記のない場合は25°Cで行った。エマルジョンの平均粒径は以下の方法で求め、結果を実施例及び比較例に示す。装置名称：レーザ回折/散乱式粒度分布測定装置LA910、メーカー：堀場製作所、屈折率：1.20、透過率：89% ~ 91%、換算型式：体積重量分布

【0019】実施例1

2m<sup>3</sup>添加槽にメタクリル酸ラウリル(LMA)997Kgと有効成分濃度が75%の過酸化ベンゾイル(75%BPO)3Kgを加えて溶解し油相成分1000Kgとした。3m<sup>3</sup>乳化槽と高圧ホモジナイザー(送液能力：500 L/h、三丸機械(株)製)で循環系を形成し、19.6MPaの圧力で循環混合されている水相成分(ラテムルS180(オレイル-2-ヒドロキシ(3-アリルオキシ)プロピオスルホサクシネートNa塩、花王(株)製)の2wt%水溶液)800Kgに、油相成分を、1時間かけて添加し乳化を行った。油相添加終了時のO/W比は56/44であった。添加終了後、さらに3回循環を行って乳化して得られたO/Wエマルジョンの平均粒径は0.5  $\mu\text{m}$ であった。ここで乳化槽内の混合はアンカー翼を用いて40rpmでおこなった。さらに、このO/Wエマルジョンの一部を75 ~ 80°Cで6時間重合を行ってポリマーエマルジョンを得た。

【0020】比較例1

実施例1と同じ油相成分1000Kg及び水相成分800Kgを、予め3m<sup>3</sup>乳化槽で攪拌混合し120  $\mu\text{m}$ のエマルジョンを得た。乳化槽内での攪拌混合はアンカー翼を用いて40rpm

(4)

特開2001-31769

5

6

mでおこなった。次にそのエマルジョンを実施例1と同じ循環系で、19.6Mpaの圧力で循環させ、乳化を行った。油相添加終了時のO/W比は56/44であった。得られたエマルジョンはW/O型となり不安定であり、O/Wエマルジョンは得られなかった。

## 【0021】実施例2

2m<sup>3</sup>添加槽で実施例1と同じ油相成分1000Kgを調製した。この油相成分530Kgと、実施例1と同じ水相成分800Kg (O/W比40/60)を、予め3m<sup>3</sup>乳化槽で攪拌混合した。混合はアンカー翼を用いて40rpmでおこなった。次に実施例1と同じ循環系を、19.6Mpa下の圧力で循環させ、残りの油相成分470Kgを30分間かけて添加し乳化を行った。油相添加終了時のO/W比は56/44であつた。

\*た。添加終了後、さらに3回循環を行って乳化して得られたO/Wエマルジョンの平均粒径は0.6 μmであった。

## 【0022】実施例3

2m<sup>3</sup>添加槽を1m<sup>3</sup>添加槽に、3m<sup>3</sup>乳化槽を1m<sup>3</sup>乳化槽に、油相成分を300Kgに、水相成分240Kgにし、乳化槽内の混合を行わなかった以外は実施例1と同様にして平均粒径1 μm以下のエマルジョンを得た。

## 【0023】

【発明の効果】予備乳化が不要なことから、予備乳化槽または予備乳化工程が不要な簡易な設備で、簡便に安定な平均粒径1 μm以下のエマルジョンが得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 久保 英明  
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研  
究所内  
(72)発明者 大谷 泰久  
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研  
究所内

Fターム(参考) 4F070 AA17 AA32 AA60 AA71 AC43  
AC50 AC72 AC80 AC83 AE14  
CA02 CB13  
4J011 AA01 DA01 KA04 KA08 KA10  
KA15 KA16 KA17 KB30